

УДК 535.21

ЭФФЕКТ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗОНАНСНОЙ АБЛЯЦИИ В МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

А.Н. Солдатов, А.В. Васильева

Томский государственный университет

Западно-Сибирский филиал в г. Томске Российского государственного университета
инновационных технологий и предпринимательства

E-mail: general@tic.tsu.ru

Обсуждается использование лазеров в микро- и нанотехнологиях для аблирования материалов. Особо выделен класс лазеров с высокими частотами следования импульсов (лазеры на парах металлов). Характеристики выходного излучения лазеров на парах металлов таковы, что они могут не только заменить другие виды лазеров при абляции, но и в отдельных случаях их использование позволяет получить наибольший эффект при воздействии.

Введение

В последние годы широкое применение в лазерных технологиях приобретает один из нелинейных процессов, так называемый процесс абляции. Термин «абляция» (от лат. «*ablatio*» — отнятие, устранение) междисциплинарный, в физике он употреблялся задолго до появления лазеров для обозначения удаления вещества в электрическом разряде, в потоке горячего газа, плазмы и др. Медиками абляция рассматривается как процесс фотодискомпозиции (разрушение межмолекулярных связей УФ-излучением) с формированием дефекта тканей и выбросом тканевого дентрита из зоны облучения, при котором в продуктах выброса можно идентифицировать удаляемую ткань.

В физической литературе термином «абляция» обозначают совокупность сложных физико-химических процессов, результатом которых является удаление (унос) вещества с поверхности или из объема твердого тела. В литературе можно встретить и довольно узкое толкование термина, когда под абляцией понимают процесс удаления вещества, обусловленный прямым разрывом химических связей под действием света. Однако подавляющее большинство исследователей под лазерной абляцией подразумевает процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации, обычно осложненный наличием конденсированной фазы в продуктах разрушения.

Все определения сходятся в одном: абляция — нелинейный процесс, для которого характерен пороговый режим. Кроме того, абляция всегда сопровождается образованием парогазового облака так называемого факела.

Пионерские исследования по лазерной абляции были выполнены более 30 лет назад. Для реализации режима абляции в настоящее время в основном используются CO₂-лазеры ($\lambda=10,6$ мкм); YAG-лазеры ($\lambda=1,06$ мкм); эксимерные лазеры; ионные лазеры (на аргоне, азоте, криптоне) с длиной волны от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона; а также лазеры на свободных электронах, лазер на парах меди (510 и 578 нм) и лазер на кристалле Ti:Sa. В таблице сведены типичные параметры лазеров, используемых для абляции. Тем не менее, для практических систем, работающих в режиме абляции, важна не только высокая плотность энергии и высокое качество выходного лазерного излучения, но и высокая частота повторения импульсов, которая бы обеспечивала высокую производительность процесса. Перспективными в этом направлении являются лазеры, генерирующие с килогерцовой частотой повторения импульсов. Особо следует отметить лазеры на парах металлов. Их применение в микро- и нанотехнологиях обусловлено следующим:

- Высокие средние мощности (1...100 Вт);
- Высокие плотности энергии (>100 Дж/см²)

Таблица. Типичные параметры лазеров и соответствующие им аблируемые материалы

Лазер	Длина волны, мкм	Длительность, нс	Энергия в импульсе, мДж	Плотность энергии, Дж/см ²	Частота повторения импульсов, Гц	Материал мишени
CO ₂	10,6	80	200	20	—	Графит, биоткань [1–6]
Эксимерный	0,308	15	30	5	5	
Гольмиевый	2,91	130	(2,7...4,0)·10 ³	120	1	
Ербиевый	2,94	150	500	500	—	Сапфир, ультрадисперсный алмаз, биоткань [1, 7, 8]
На алюмо-иттреевом гранате	0,539 0,270	0,3 9	2...5	1...10	10	Алмаз, металлы, керамика, биоткань [9–12]
На свободных электронах	2...10	5 000	22	1...10	30	Полимеры, биоткань [13, 14]
На кристалле Ti:Sa	0,775	0,170 5	300	2,5...15	10	Cu/Zn [15]
На парах меди	0,510 0,578	20	0,06...50	1...10	(2...50)·10 ³	Биоткани, металлы, стекло [9, 16–18]

- Высокая частота повторения импульсов (5...100 кГц);
- Расходимость, близкая к дифракционной ($<0,1$ мрад)
- Многоволновость (количество длин волн от 2 до 10);
- Высокоскоростное управление параметрами генерации;
- Визуализация излучения.

1. Лазерная абляция и нанотехнологии

Лазерная абляция является одним из перспективных способов, который предоставляет новые возможности управления характеристиками синтезируемых наночастиц металлов и полупроводников. В [16] экспериментально исследован процесс образования наночастиц благородных металлов (Ag и Au) при абляции металлических мишеней в жидкостях (H_2O , C_2H_5OH и др.) под действием лазера на парах меди. Было показано, что вследствие близости длины волны лазерного излучения к плазмонному резонансу золота и серебра ($\lambda=520$ и 400 нм соответственно) оказывается возможным уменьшение размера наночастиц при облучении коллоидного раствора этих металлов.

В работе [17] был предложен новый метод образования омического контакта к монокристаллическому карбиду кремния SiC, основанный на лазерной абляции поверхности кристалла. Показано, что при облучении SiC лазером на парах меди ($\lambda=510$ нм, длительность импульса 10 нс) аблированные области приобретают способность восстанавливать металлы (Cu или Ni) из соответствующих растворов автокаталитического осаждения.

Интересными являются применения лазеров для разрушения сверхтвердых материалов при контакте со сверхкритической жидкостью. Вода и водные растворы в сверхкритическом состоянии обладают особыми физико-химическими свойствами, например, растворяют вещества, нерастворимые при нормальных условиях. Одной из актуальных в последние годы проблем является очистка ультрадисперсных алмазов. В исследовании [7] изучалось воздействие импульсного излучения гольмиевого лазера (длина волны $\lambda=2,92$ мкм, длительность импульса $\tau=130$ нс) и лазера на парах меди ($\lambda=510$ нм, $\tau=20$ нс) на водную суспензию ультрадисперсного алмаза. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов установлено, что после облучения суспензии гольмиевым лазером в ней уменьшается содержание примесного неалмазного углерода. Этот процесс обусловлен его растворением в сверхкритическом водном растворе, возникающем при поглощении излучения (рис. 1). Рассмотренный процесс может использоваться как эффективный метод очистки ультрадисперсных алмазов.

Подобный эффект используется и при травлении сапфира. В работе [8] экспериментально ис-

следована абляция сапфира при облучении его границы раздела с водой и водными растворами КОН, KCl и Na_2CO_3 импульсами излучения гольмиевого лазера ($\lambda=2,92$ мкм) длительностью 130 нс. Обнаружено, что скорость абляции зависит от концентрации и типа растворенного вещества. Максимальная скорость абляции составляла 2,5 мкм за импульс при плотности лазерной энергии 120 Дж/см². Абляция сапфира связывается с его растворением в воде или водных растворах, находящихся в сверхкритическом состоянии. Аналогичные эксперименты были проведены также с лазером на парах меди ($\lambda=510$ нм, $\tau=10$ нс, частота следования 8 кГц) [9]. После травления сапфира его поверхность приобретала способность восстанавливать Cu из раствора для химического меднения, образуя медное покрытие, имеющее хорошую адгезию к поверхности сапфира (18 Н/мм²).

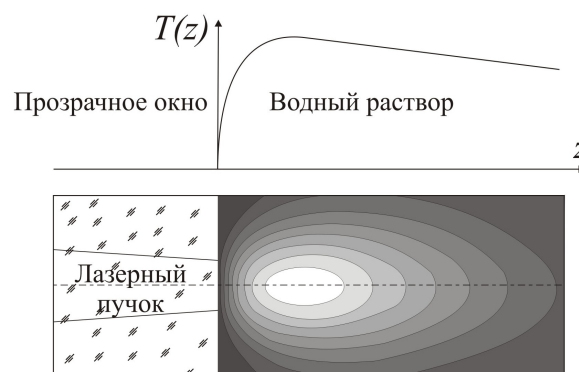


Рис. 1. Характерное распределение температуры $T(z)$, возникающее в жидкости при импульсном лазерном воздействии на границу раздела прозрачное стекло – водная суспензия ультрадисперсного алмаза [7]

2. Лазерная абляция и малоинвазивная медицина

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция роста числа пользователей лазерной медицинской техники. Лазеры имеют огромный потенциал как хирургические устройства высокой точности вследствие возможности фокусировки лазерного излучения в пятно малого диаметра и выбора длины волны, которая полностью или частично поглощается обрабатываемой тканью. В этом случае цель лазерной абляции состоит в том, чтобы удалить определенный объем ткани, оставляя прилегающие к облученной области ткани биологически жизнеспособными [1]. В то время как существуют многочисленные способы хирургических операций, удаление ткани в жизненно важных структурах тела, таких как мозг или глаза, требует высокой точности при минимальных побочных повреждениях.

Сравнительные эксперименты [1] по изучению резки твердых тканей Ho:YAG-, HF-, Er:YAG- и CO_2 -лазерами, выявили зависимость абляции от длины волны лазерного излучения и позволили ввести новый термин «резонансная абляция». Средний ИК-диапазон длин волн оказался наибо-

лее приемлемым для резки костных тканей. Дальнейшие исследования при перестройке длины волны лазерного излучения в области от 2,9 до 9,2 мкм показали, что наилучшим образом для высококачественной резки костных тканей подходит длина волны 6,45 мкм. Был получен максимально глубокий разрез (2,31 мм) без обугливания прилегающих к резу тканей. В данном случае при диаметре цилиндрического отверстия в 200 мкм зона сопутствующего термического повреждения была минимальна и составляла 10...20 мкм. В работе [13] было сделано предположение о том, что абляция в данном случае происходит в результате взрывного испарения воды в замкнутом пространстве.

В работе [19] также отмечалось, что на длинах волн 3 и 1 мкм наблюдается лазерная резонансная абляция биотканей. Авторы объясняют это сильным поглощением воды, содержащейся в тканях. В качестве примера можно рассматривать ИК-спектры поглощения роговицы, нервной ткани и дермы [1]. Характерной особенностью этих спектров является положение моды ОН-полосы воды вблизи 3300 см^{-1} (3 мкм). Также обнаружены три моды: Амид I — колебательная мода протеина при 1665 см^{-1} (6 мкм) и Амид II — колебательная мода протеина при 1550 см^{-1} (6,45 мкм). Тем не менее, скорость абляции на длине волны 6,45 мкм выше, чем на 3 и 1 мкм, а термические повреждения меньше.

В качестве источника излучения в приведенных выше работах [1, 13, 14] использовался лазер на свободных электронах, генерирующий макроимпульсы длительностью 4 мкс, которые в свою очередь состояли из серии микроимпульсов длительностью 1...2 пс. Частота повторения импульсов данного лазера составляла 30 Гц, энергия в импульсе 22,5 мДж, плотность энергии на поверхности образца — 72 Дж/см^2 (диаметр пятна в фокусе 200 мкм). Недостатком такого лазера является сложность его конструкции, высокая стоимость и большие габариты, что не позволяет использовать его повсеместно для технологических применений и в медицинских целях.

3. Лазерная система на парах стронция для микро- и нанотехнологий

Для проведения исследований эффекта резонансной лазерной абляции для медицинских целей необходим достаточно мощный лазерный источник, излучающий на длинах волн в области 1, 3 и 6 мкм. В качестве такого источника может быть использован наносекундный лазер на самоограниченных переходах атома Sr с малой расходимостью, что позволяет создавать высокую плотность энергии в одиночном импульсе. Частота повторения импульсов в таком лазере может изменяться от единиц до десятков кГц, средняя мощность генерации может быть более 10 Вт.

О генерации на переходах Sr(II) 1,03 и 1,09 мкм, Sr(I) 6,45 мкм, а также на переходах 3,01 мкм, 3,06 мкм ранее сообщалось в [20, 21], а на переходах

с триплетного 4^3D уровня на триплетный уровень 5^3P^0 ($\lambda=2,60; 2,69; 2,92\text{ мкм}$) — в [22]. В этих работах максимальная средняя мощность Sr-лазера составляла 1 Вт. В работах [23–25] проводились эксперименты по увеличению выходных параметров лазера на парах стронция, в которых максимальная средняя мощность излучения составила 2...3 Вт. В этих работах было так же показана возможность дальнейшего повышения удельных и суммарных энергетических характеристик Sr-лазера.

В настоящее время генерация в лазере на парах Sr получена на следующих длинах волн: 6,45; 3,06; 3,01; 2,92; 2,69; 2,6; 1,09; 1,03 мкм [6].

В работе [26] при использовании активного объема лазерной кюветы 450 см^3 достигнуты рекордные энергетические характеристики: суммарная мощность генерации 13,5 Вт, мощность генерации в области 3 мкм — 4,5 Вт, мощность генерации в области 1 мкм — 1,9 Вт. Максимальная суммарная энергия в импульсе генерации достигла — 1,26 мДж при частоте повторения импульсов 8,6 кГц. В указанной работе также была показана возможность создания мощного лазера на парах стронция с высоким КПД, широким интервалом частот следования импульсов и возможностью одновременной многоволновой генерации.

На основе лазера на парах стронция была разработана многоволновая лазерная установка [27], предназначенная для выполнения фундаментальных и прикладных исследований в области лазерной физики, биологии и материаловедения, основанных на эффекте лазерной абляции в среднем ИК-диапазоне. Конструктивно установка состоит из двух частей: стенд, на котором расположены два лазерных излучателя на парах стронция для низко- и высокочастотных лазерных каналов, и стенд системы регистрации лазерного воздействия на материалы.

Многоволновой характер излучения (8 длин волн) лазера на парах стронция, входящего в состав установки, является уникальным и позволяет изучать процесс абляции при взаимодействии с различными типами биологических тканей, а также полимеров, содержащих амидные группы. Подобное сочетание длин волн генерации и возможность управления процентным соотношением средней мощности на каждой из них дает возможность выявить их влияние на процесс абляции.

3.1. Лазерная абляция биотканей при использовании Sr-лазера

О первых экспериментах по лазерной абляции биоткани с лазером на парах стронция сообщалось в работе [19]. В данных экспериментах использовался лазерный источник средней мощностью до 2,4 Вт, диапазон частот повторения импульсов 5...20 кГц, плотность энергии $<185\text{ мкДж}$ (диаметр пятна в фокусе 130 мкм). Этот лазер является компактной установкой. Однако низкая энергия в импульсе ограничивала возможность варьирования параметров генерации.

Временной ход абляции воды приведен на рис. 3: 4 кадра показывают начало абляции, расширение области паров, выброс воды и сокращение (коллапс) области пара. На рис. 4 приведены результаты абляции мягких тканей бычьей мышцы. Абляция ткани происходила только в течение нескольких импульсов воздействия, вследствие чего в окружающих тканях накапливалась тепловая энергия. Предполагается, что это связано с высокой частотой повторения лазера (15...20 кГц).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что лазер на парах стронция может использоваться для резонансной абляции, несмотря на существенное отличие режима работы данного лазера от лазера на свободных электронах.

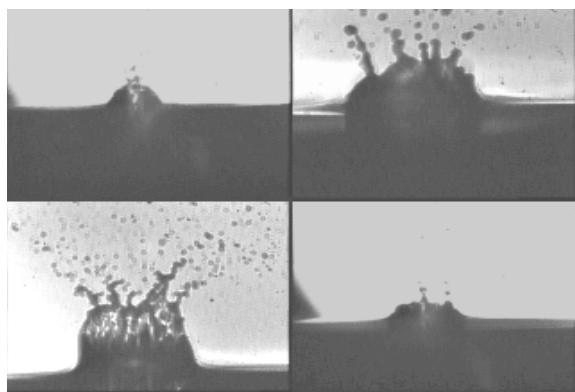


Рис. 3. Фотографии абляции воды лазером на парах стронция. Частота повторения импульсов 13 кГц, средняя мощность 2 Вт

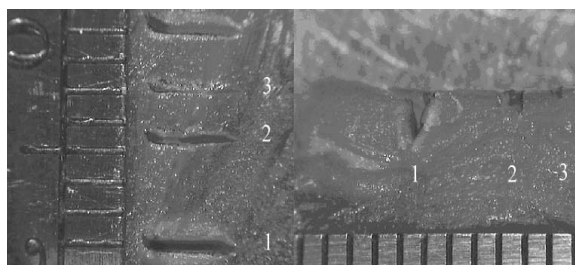


Рис. 4. Увеличенные снимки бычьей мышцы, облученной лазером на парах стронция. Разрез 1: Частота повторения импульсов 16 кГц, средняя мощность 2,4 Вт, диаметр пятна 130 мкм, скорость сканирования 17 мм/с, 30 проходов; Разрез 2: Частота повторения импульсов 5 кГц, средняя мощность 0,9 Вт, диаметр пятна 130 мкм, скорость сканирования 17 мм/с, 30 проходов; Разрез 3: Частота повторения импульсов 5 кГц, средняя мощность 0,9 Вт, диаметр пятна 130 мкм, скорость сканирования 17 мм/с, 10 проходов

На установке, описанной в работе [27], нами был проведен цикл предварительных экспериментов по воздействию лазерного излучения на полиамиду. В результате исследований была получена резонансная абляция полиамида-6 (техническое название — капролон). Ширина полученных разре-

зов варьировалась от 120 до 150 мкм, причем зона плавления составляла несколько десятков нм.

3.2. Микрообработка стекла

В работе [28] показаны преимущества двухволнового способа управляемого термораскола стекла при использовании Sr-лазера (рис. 5). Эксперименты показали, что скорость термораскола стекла толщиной 0,7...1,0 мм увеличивается в 2...3 раза; сколы и микронеровности на полученных образцах стекла минимальны. Отмеченное уменьшение дефектов наблюдалось при плотности энергии лазера на парах стронция 40...80 Дж/см².

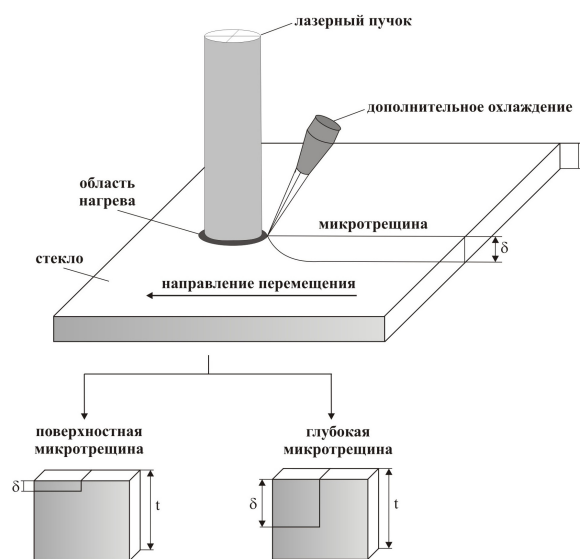


Рис. 5. Схема термораскола стекла с использованием CO₂- и Sr-лазера

Заключение

Проведен обзор работ по применению метода резонансной лазерной абляции в микро- и нанотехнологиях. При использовании данного метода возможен минимальный и строго дозированный подвод энергии к обрабатываемому участку материала и, следовательно, очень точный и минимальный съем материала (или локальное изменение агрегатного состояния), поэтому основными направлениями его использования являются: получение наночастиц, микрообработка поверхностей различных материалов, высококачественная резка и сверление отверстий, хирургия и т. д. Особо перспективными для технологий, основанных на эффекте лазерной резонансной абляции, являются высокочастотные лазеры. В частности в работе выделены преимущества использования лазеров на парах меди и стронция для аблирования металлов, стекол, полимеров и биотканей.

Работа доложена на VIII Международной конференции «Atomic and Molecular Pulsed lasers», Tomsk, 10–14 September, 2007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards G.S., Austin R.H., Carroll F.E. Free-electron-laser-based biophysical and biomedical instrumentation // Review of Scientific Instruments. – 2003. – V. 74. – № 7. – P. 3207–3245.
2. Прикладная лазерная медицина / Под ред. Т.О. Беккера. – М.: Интер-эксперт, 2001. – С. 156–205.
3. Лешенко В.Г., Кравченко Н.А. Эксимерные лазеры в рефракционной хирургии глаза // Вестник «Лазер и здоровье». – 2001. – Т. 2. – № 3–4. – С. 86–89.
4. Калитеевская Н.А., Коньков О.И., Териуков Е.И., Сейсян Р.П. Исследование порога абляции для аморфных алмазоподобных пленок под действием излучения ArF эксимерного лазера // Письма в журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – № 23. – С. 1024–1027.
5. Ковалькова Е.К. Эрбиевый лазер как инструмент косметической хирургии // Косметика & медицина. – 2000. – № 2. – С. 64–68.
6. Лялин А.А., Симакин А.В., Бобырев В.А., Лубнин Е.Н., Шафеев Г.А. Получение алмазных пленок методом абляции // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31. – № 1. – С. 304–308.
7. Долгаев С.И., Кириченко Н.А., Кулевский Л.А. и др. Лазерная очистка ультрадисперсного алмаза в водном растворе // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34. – № 9. – С. 860–864.
8. Долгаев С.И., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Растворение сапфира в сверхкритической жидкости как механизм лазерной абляции // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31. – № 7. – С. 593–597.
9. Долгаев С.И., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Лазерно-стимулированное травление сапфира излучением лазера на парах меди // Квантовая электроника. – 1996. – Т. 26. – № 1. – С. 65–68.
10. Шатохин А.Н., Демидов А.В., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Исследование характеристик плазмы палладия и платины для легирования поликристаллических пленок методом абляции // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 3. – С. 167–171.
11. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. Перколяция и спектры свечения лазерной плазмы при абляции кремния и кремнийсодержащих композитов // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – № 5. – С. 435–439.
12. Кононенко Т.В., Конов В.И., Гарвов С.В. и др. Сравнительное исследование абляции материалов фемтосекундными и пико/наносекундными лазерными импульсами // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 28. – № 8. – С. 167–172.
13. Peavy G.M., Reinisch L., Payne J.T., Venugopalan V. Comparison of Cortical Bone Ablations by Using Infrared Laser Wavelengths 2.9 to 9.2 μm // Lasers in Surgery and Medicine. – 1999. – № 26. – P. 421–434.
14. Bubb D.M., Horwitz J.S., McGill R.A. et al. Resonant infrared pulsed-laser deposition of a sorbent chemoselective polymer // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – № 17. – P. 2847–2849.
15. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 301–333.
16. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Симакин А.В., Шафеев Г.А. и др. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 8. – С. 714–720.
17. Лаврищев С.В., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. и др. Формирование омических контактов к SiC путем лазерной абляции // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30. – № 8. – С. 693–696.
18. Поляков Б.И., Рошин В.Г., Блохина Н.Н. Применение лазера на парах меди в лечение базальноклеточного рака кожи головы // Лазер-Информ. – 2002. – № 21–22. – С. 22–23.
19. Mackanos M.A., Ivanov B., Soldatov A.N., Kostadinov I. et al. Ablation of Soft Tissue at 6.45 μm using a Strontium Vapor Laser // SPIE. – 2004. – V. 5319. – P. 201–308.
20. Платонов А.В., Солдатов А.Н., Филонов А.Г. Импульсный лазер на парах стронция // Квантовая электроника. – 1978. – Т. 5. – № 1. – С. 198–201.
21. Бохан П.А., Бурлаков В.Д. О механизме генерации на переходах $4d^3D_1, 2-5p^3P_{0,2}$ атома стронция // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6. – № 3. – С. 623–625.
22. Pan B.-L., Chen G., Zhong J.-W., Yao Z.-X. Emission of Laser Pulses due to Transitions from Metastable to Metastable Levels in Strontium Vapor // Appl. Phys. B. – 2003. – V. 76. – № 4. – P. 371–374.
23. Soldatov A.N., Plusnin I.I., Filonov A.G. Quick-Response Laser Humidity Meter // Proc. the 5-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technology. – 2001. – P. 303–307.
24. Горбунова Т.М., Солдатов А.Н., Филонов А.Г. О механизме формирования инверсии на инфракрасных переходах атома SrI и иона SrII // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. – № 2–3. – С. 262–265.
25. Soldatov A.N., Filonov A.G., Shumeiko A.S., Kirilov A.E., Ivanov B., Haglund R., Mendenhall M., Gabella B., Kostadinov I.A. Sealed-off Strontium-Vapor Laser // Proc. SPIE. – 2003. – V. 5483. – P. 252–261.
26. Soldatov A.N., Polunin Yu.P., Shumeiko A.S., Sidorov I.V. Record Output Energy Parameters of a SrI and SrII-Vapor Laser // The 7-th Int. Symp. Laser Physics and Laser Technologies. – 2004. – P. 202–207.
27. Солдатов А.Н., Васильева А.В., Ермолаев А.П., Полунин Ю.П., Сидоров И.В., Филонов А.Г. Исследовательская лазерная установка для резонансной абляции материалов // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 2–3. – С. 172–177.
28. Sysoev V.K., Bulkin Yu.N., Vyatlev P.A. et al. Using of CO and Sr lasers for guided termocleavage of glass // Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies: Proc. Intern. Conf. – 2007. – P. 62–63.

Поступила 14.12.2007 г.